

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B200425043

UDC _____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

铜配合物的合成及其对烷基芳烃和醇类选择氧化催化性能的研究

Synthesis and Catalytic Performance of Copper Complexes
for Selective Oxidation of Alkylaromatics and Alcohols

祝明霞

指导教师姓名: 袁友珠 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2008 年 7 月

论文答辩时间: 2008 年

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 8 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 烃类官能团化-选择氧化的研究进展	1
1.1.1 烃类官能团化研究的意义.....	1
1.1.2 芳烃催化氧化的研究进展.....	4
1.1.3 烃类催化氧化方法存在的问题.....	16
1.2 醇选择氧化研究背景	17
1.2.1 醇类催化氧化的研究现状.....	17
1.2.2 醇类催化氧化的催化剂体系.....	18
1.3 本论文的思路与设计	32
1.4 本论文组成	33
参考文献	33
第二章 试验部分	47
2.1 原料与试剂	47
2.2 试剂使用前处理	49
2.3 载体和催化剂的表征方法	49
2.3.1 NMR 表征	49
2.3.2 XRD 表征	49
2.3.3 BET 表征	49
2.3.4 元素分析.....	49
2.3.5 AAS 表征.....	49
2.3.6 FT-IR 表征.....	50
2.3.7 ESI-MS 表征	50
2.3.8 HR-TEM 测定	50

2.3.9 XPS 表征	50
2.3.10 熔点测定	50
2.3.11 TGA 分析	50
2.4 催化反应	51
2.5 催化反应产物的分析和结果计算	51
参考文献	53
第三章 多核铜配合物的合成和表征	54
3.1 多核铜配合物的制备	54
3.2 表征与结构	55
3.2.1 FT-IR 表征	55
3.2.2 元素分析结果	58
3.2.3 配合物的 TGA 分析	59
3.2.4 配合物的收率、溶解性和熔点	60
3.2.5 配合物的结构	60
参考文献	61
第四章 多核铜配合物催化烷基芳烃选择氧化反应的研究	62
4.1 结果与讨论	63
4.1.1 分析方法	63
4.1.2 乙苯选择氧化	63
4.1.3 其它烷基芳烃的选择氧化	68
4.1.4 乙苯氧化反应的可能历程	69
4.2 氧化产物的结构	70
4.2.1 NMR 表征	70
4.2.2 MS 表征	76
4.3 结论	76
参考文献	77
第五章 多核铜配合物在 <i>tert</i>-BuOOH 存在下催化醇类选择氧化反应的研究	79

5.1 苯甲醇的选择氧化反应	79
5.2 其它醇类的选择氧化反应	80
5.3 氧化剂用量对苯甲醇选择氧化反应的影响	87
5.4 反应温度对苯甲醇选择氧化反应的影响	88
5.5 反应时间对苯甲醇选择氧化反应的影响	89
5.6 苯甲醇选择氧化反应过程的研究	89
5.7 小结	91
参考文献	91
第六章 多核铜配合物在 O₂/TEMPO 存在下的醇类选择氧化反应	92
6.1 催化反应结果	92
6.1.1 不同催化剂对苯甲醇选择性氧化的影响	92
6.1.2 催化剂体系的组成	93
6.1.3 反应温度对苯甲醇选择氧化反应的影响	94
6.1.4 不同氮氧自由基对苯甲醇选择氧化反应的影响	95
6.1.5 不同气氛和压力对苯甲醇选择氧化反应的影响	95
6.1.6 各种醇选择氧化反应的结果	96
6.2 反应机理推测	98
6.3 多核铜配合物在 O ₂ /TEMPO 或 TBHP 存在下催化醇类选择氧化反应的比较	99
6.4 小结	100
参考文献	100
第七章 有机官能团化介孔分子筛固定化铜配合物催化剂的制备及其催化性能	101
7.1 实验部分	101
7.1.1 载体制备	101
7.1.2 载体表面的修饰	102
7.1.3 催化剂的制备	102
7.2 载体及催化剂的表征	103

7.2.1 XRD 表征	103
7.2.2 BET 表征	104
7.2.3 FT-IR 表征	106
7.2.4 HR-TEM 表征	108
7.2.5 元素分析	112
7.2.6 XPS 表征	112
7.3 催化反应的结果与讨论	114
7.3.1 不同底物的选择氧化反应	114
7.3.2 不同催化剂的乙苯氧化反应催化性能	115
7.3.3 氧化剂的比较	116
7.3.4 反应温度对乙苯选择氧化反应的影响	117
7.3.5 氧化剂用量对乙苯选择氧化反应的影响	117
7.3.6 反应溶剂对乙苯选择氧化反应的影响	118
7.3.7 反应时间对乙苯选择氧化反应的影响	119
7.3.8 固定化铜配合物催化剂的循环使用	119
7.4 小结	120
参考文献	121
在学期间发表论文目录	122
致 谢	124

Content

Abstract in Chinese.....	I
Abstract.....	II
Chapter I Introduction.....	1
1.1 A minireview for functionalization-oxidation of hydrocarbons.....	1
1.1.1 Importance of hydrocarbon-functionalization.....	1
1.1.2 Research progress in selective oxidation of alkylaromatics.....	3
1.1.3 Problems existed in catalytic oxidation of hydrocarbons.....	15
1.2 Background for selective oxidation of alcohols.....	17
1.2.1 Research progress in selective oxidation of alcohols.....	17
1.2.2 Catalytic systems for selective oxidation of alcohols.....	18
1.3 Scope and objective.....	32
1.4 The outline of the dissertation.....	33
References.....	33
Chapter II Experimental section.....	47
2.1 Reagent and materials.....	47
2.2 Pretreatment of reagent.....	49
2.3 Characterization of supports and catalysts.....	49
2.3.1 NMR characterization.....	49
2.3.2 XRD characterization.....	49
2.3.3 BET characterization.....	49
2.3.4 Elemental analyses.....	49
2.3.5 AAS characterization.....	49
2.3.6 FT-IR characterization.....	50
2.3.7 ESI-MS characterization.....	50
2.3.8 HR-TEM characterization.....	50
2.3.9 XPS characterization.....	50

2.3.10 Melting point measurement.....	50
2.3.11 TGA characterization.....	50
2.4 Catalytic performance.....	51
2.5 Analysis and calculation of products.....	51
References.....	53
Chapter III Preparation and characterization of multinuclear copper complexes.....	54
3.1 Preparation of multinuclear copper complexes.....	54
3.2 Characterization and structure of multinuclear copper complexes.....	55
3.2.1 FT-IR characterization.....	55
3.2.2 Elemental analyses	58
3.2.3 TGA characterization.....	59
3.2.4 Yield, solubility and melting point of the complexes.....	60
3.2.5 Structure of the complexes.....	60
References.....	61
Chapter IV Selective oxidation of alkylarenes with multinuclear copper complexes using <i>tert</i>-BuOOH.....	62
4.1 Catalytic performance.....	63
4.1.1 Analysis method for selective oxidation of ethylbenzene.....	63
4.1.2 Selective oxidation of ethylbenzene.....	63
4.1.3 Selective oxidation of other alkylarenes.....	68
4.1.4 A possible mechanism for the selective oxidation of ethylbenzene.....	69
4.2 Characterization of products.....	70
4.2.1 NMR characterizaiton.....	70
4.2.2 MS characterization.....	77
4.3 Conclusions.....	77
References.....	77

Chapter V Selective oxidation of alcohols with multinuclear copper complexes using <i>tert</i>-BuOOH.....	79
5.1 Selective oxidation of benzalcohol with sereal Cu-based catalysts.....	79
5.2 Selective oxidation of other alcohols with copper complexes.....	80
5.3 The effect of TBHP amounts	87
5.4 The effect of reaction temperature	88
5.5 The effect of reaction time.....	89
5.6 A preliminary investigation on the reaction course	89
5.7 conclusions.....	91
References	91
Chapter VI Selective oxidation of alcohols with multinuclear copper complexes using O₂/TEMPO.....	92
6.1 Catalytic performance.....	92
6.1.1 Catalytic oxidation of benzalcohol over several Cu-based catalysts...	92
6.1.2 The effect of catalyst composition.....	93
6.1.3 The effect of reaction temperature	94
6.1.4 The effect of different nitroxyl radicals	95
6.1.5 The effect of oxygen pressure.....	95
6.1.6 Selective oxidation of other alcohols.....	96
6.2 A possible catalytic mechanism	98
6.3 Comparision of performances using O ₂ /TEMPO and TBHP	99
6.4 Conclusions.....	99
References.....	100
Chapter VII Synthesis and catalytic performance of copper complexes encapsulated in organo-modified mesoporous materials.....	101

7.1 Experimental section.....	101
7.1.1 Preparation of supports.....	101
7.1.2 Functionalization of supports.....	102
7.1.3 Preparation of catalysts.....	102
7.2 Characterization of supports and catalysts.....	103
7.2.1 XRD characterization.....	103
7.2.2 BET characterization.....	104
7.2.3 FT-IR characterization.....	106
7.2.4 HR-TEM characterization.....	108
7.2.5 Elemental analyses.....	112
7.2.6 XPS characterization.....	112
7.3 Catalytic performance and discussion.....	114
7.3.1 The effect of different Cu-based catalysts on the oxidation of ethylbenzene.....	114
7.3.2 Oxidation of different substrates.....	115
7.3.3 Comparasion of TBHP and other oxidants.....	116
7.3.4 The effect of reaction temperature.....	117
7.3.5 The effect of TBHP amount.....	117
7.3.6 The effect of solvent.....	118
7.3.7 The effect of reaction time.....	119
7.3.8 Reusability of the catalyst.....	119
7.4 Conclusions.....	120
References.....	121
A list of publications and presentations.....	122
Acknowledgements.....	124

摘 要

本论文以烷基芳烃及醇类的液相选择氧化为目标反应,研究了多核铜配合物和官能团化 SBA-15 固定化铜配合物等催化剂的合成、表征和催化性能,取得以下主要结果。

通过改进合成方法,从硝酸铜原料和三乙醇胺(标记为 H_3tea)配体出发,合成了四种多核铜配合物,即双核铜配合物 $[Cu_2(H_2tea)_2(C_6H_5COO)_2] \cdot 2H_2O$ (标记为 Cu1),三核铜配合物 $[Cu_3(H_2tea)_2(4-OC_6H_4COO)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (标记为 Cu2),四核铜配合物 $[O \leftarrow Cu_4(tea)_4(BOH)_4] \cdot [BF_4]_2$ (标记为 Cu3)和多核铜配合物 $[Cu_2(H_2tea)_2\{\mu-C_6H_4(COO)_{2-1,4}\}_n \cdot 2nH_2O$ (标记为 Cu4),这四种铜配合物的结构得到了元素分析和红外结果的确认。

在此基础上,研究了所得到的多核铜配合物对 C_2 以上烷基苯的选择氧化催化性能。实验结果表明:(i) 在温和条件和叔丁基过氧化氢(TBHP)存在下,四个多核铜配合物均可选择性的使 C_2 以上烷基苯以较高转化率和选择性转化成相应的酮;(ii) 受中心金属 Cu(II)在配合物中的配位方式以及配合物在催化反应体系中溶解性的影响,各配合物在 TBHP 存在下对烷基芳烃选择氧化反应的催化性能相差较大,其中,四核铜配合物 Cu3 比其它三种配合物表现出更高的活性和选择性。在 TBHP 存在下,Cu3 催化剂对乙苯选择性氧化主产物苯乙酮的最高选择性大于 90%,最高收率接近 60%;(iii) 芳烃上取代烷基的结构以及其它取代基的电子效应对催化性能有较大的影响,吸电子取代基使转化率下降。

实验结果还表明,在 TBHP 或 O_2 /TEMPO 存在下,各配合物催化剂均能使各种取代芳香伯/仲醇以及杂环醇等以不同程度的转化率和选择性转化成相应的醛或酮,其中,配合物 Cu3 在 O_2 /TEMPO 存在下可使苯甲醇和烯丙醇等以较高转化率和近 100%的选择性转化成相应的醛,而对其它芳香醇和脂肪伯/仲醇等的催化性能则较差;在 TBHP 存在下,配合物 Cu3 则可使苯甲醇和各种仲醇以较高转化率和近 100%的选择性转化为相应的酮,但对各类其它伯醇选择氧化的性能相对较差。两种条件下底物的电子效应和位阻效应对 Cu3 配合物催化剂性能的影响也不尽相同。

在上述研究的基础上,进一步制备了双吡啶官能团化及其固定化铜配合物催

化剂 SBA-15-bipy-Cu，并考察了该固定化铜配合物催化剂对乙苯选择氧化催化性能。多种表征结果表明，介孔分子筛经有机官能团修饰并固载 Cu 后，保持分子筛特有的骨架和规整孔道结构，可提供反应分子扩散与反应的适度空间。催化反应的实验结果表明，在乙苯氧化研究中，存在于分子筛表面的铜吡啶胺配合物结构稳定，在 TBHP 存在下表现出较好的乙苯选择氧化反应催化活性和苯乙酮的选择性，并在多次催化剂的循环使用过程中，催化活性和选择性无明显下降趋势。

关键词：选择性氧化；多核铜配合物；烷基芳烃；醇；固载化铜配合物；SBA-15

Abstract

This dissertation has set the selective oxidation of alkylaromatics and alcohols as the object of study, focusing on the synthesis, characterization and catalytic performance of multinuclear copper complexes and organo-functionalized SBA-15 encapsulated copper complexes. The main achievements are summarized as followings.

By modifying the synthetic methods in literature, four multinuclear copper complexes, that is, dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (designated as Cu1), trinuclear $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tea})_2(4\text{-OC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (designated as Cu2), tetranuclear $[\text{O}=\text{Cu}_4(\text{tea})_4(\text{BOH})_4] \cdot [\text{BF}_4]_2$ (designated as Cu3), polynuclear $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2\{\mu\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_{2-1,4}\}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (designated as Cu4), have been synthesized. Their structures have been confirmed by means of FT-IR spectroscopic studies and elemental analyses.

These complexes have been employed as catalysts for the selective oxidation of ethylbenzene and other alkylaromatics using *tert*-BuOOH (TBHP). Several conclusions have been obtained: (i) The four complexes showed significant activity for the selective oxidation of alkylaromatics with alkyl substitute groups larger than C2 in the presence of TBHP under mild conditions, affording corresponding ketones as the major products. (ii) The catalytic performances of the complexes are different from each other, due to the different coordinations and solubility. Among them, the acetophenone with a selectivity higher than 90% and a yield at about 60% can be achieved with Cu3 catalyst using TBHP. (iii) The alkyl structures in alkylaromatics and the electron effect of their substitute groups were crucial for the catalytic results. Lower conversion was obtained when the alkylaromatics have electron withdrawing substitute groups.

Moreover, the selective oxidation of primary and secondary alcohols to corresponding carbonyl compounds with the multinuclear copper complexes Cu1-Cu4 as catalysts have been conducted using TBHP and O_2/TEMPO , respectively. Among

them, the copper complex Cu₃ showed the best performance. On the performances of the two classes of oxidants, benzylic and heterocyclic alcohols could be effectively oxidized to carbonyl compounds. Specifically, the secondary alcohols could be effectively oxidized to ketones with excellent selectivity up to 100% in the presence of TBHP and the allylic alcohols could be effectively oxidized to aldehydes in the presence of O₂/TEMPO system. Electronic and steric effects are different from each other on the two classes of oxidative systems due to different reaction mechanisms.

Next, a new class of heterogenized Cu complexes catalysts were prepared by anchoring Cu(OAc)₂ into the mesoporous channels of the bipyridylamine-modified SAB-15 and applied to the selective oxidation of ethylbenzene. Evidences from the experiments revealed that the mesoporous silicas retained their skeleton and ordered mesoporous structures after the organo-functionalization and Cu encapsulation. The remained channels were enough for the diffusion and reaction of substrate. The catalysts exhibited high efficiency for the selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone using TBHP under mild conditions. The results also showed that the bipyridylamine-Cu complex species formed at the support surfaces were structurally stable. The resulting catalyst could be reused several times with negligible losses in activity and selectivity.

Key words: selective oxidation; multinuclear copper complexes; alkylaromatic; alcohols; heterogenized copper complexes; SBA-15

第一章 绪论

1.1 烃类官能团化-选择氧化的研究进展

1.1.1 烃类官能团化研究的意义

众所周知，烃资源主要用于提供能源。据统计，超过 90% 的石油资源，是以各种油品作为产品形式被消费掉的，不足 10% 的石油，通过裂解重整来提供可深加工的烃类化合物原材料，如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯等^[1,2]。最终用来制造化学品和塑料的烃资源大约占烃资源总消费量的 4%^[3]，而直接通过官能团化被利用的烃资源不到 2%。因此，迫切需要开发烃类官能团化的新方法和新途径，增加烃类官能团化的消耗份额，提高烃资源的利用质量和价值。

烃类官能团化，是指烃类化合物 C-H 键的 H 通过化学转移被其它官能团取代，由原来无官能团或者少官能团化合物转变成官能团或者多官能团化合物的过程。这个过程是烃资源的重要利用途径。烃类官能团化之后，产物由于具有了官能团，极性增强，活泼性提高，从而更容易发生化学反应，于是，来源丰富的烃资源通过各种官能团化，转化为用途广泛、品种繁多的基础化工原料，成为精细化学工业的源头，极大的提升了烃资源利用的经济价值和社会价值，所以烃类官能团化是烃类最能体现自身价值的利用途径。

烃类化合物的 C-H 键极性小，键能大，活化较困难，从而使得烃类的官能团化不易实现，因而寻找有效烃类官能团化的方法，一直是一个具有挑战性的课题^[4-9]。例如，现在使用的环己烷空气氧化制环己醇和环己酮（K/A 油），转化率仅 4% 左右，是最低效的大工业过程。像甲烷官能团化、氧气对苯的直接羟基化、链状烷烃端基加氧化、丙烯的环氧化以及伯、仲、叔饱和碳氢键之间官能团化的区域选择性控制等过程，具有非常重要的应用背景，至今还没有有效的解决方法。显然，烃类官能团化研究，既具有巨大的应用价值和战略意义，又具有认识烃化学根本规律的科学意义，因此，探索高效、经济的烃官能团化的方法，是化学家孜孜以求的目标，被称为化学的一个圣杯^[10-12]。

烃类官能团化有许多种途径，其中氧官能团化最为重要。烃类的氧官能团化是指烃类的碳氢键转换为碳氧键的过程，烃相应地转化为含氧化合物，诸如醇、

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库